

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-263094

(43)Date of publication of application : 24.09.2004

(51)Int.Cl.

C08L 9/00
A63B 37/00
C08K 5/098

(21)Application number : 2003-055689

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 03.03.2003

(72)Inventor : OKAMOTO NAOMI
ISHIGUCHI KOJI

(54) RUBBER COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a rubber composition which gives an extrusion product having excellent dimensional stability and is suitable for making a golf ball having high hardness and high rebound resilience.

SOLUTION: The rubber composition suitable for making a golf ball comprises a base polymer of 100 pts.wt. containing a high cis-polybutadiene, which is synthesized by using a cobalt-based catalyst and whose Mooney viscosity is 50-70 and molecular weight distribution (weight average molecular weight (Mw)/number average molecular weight(Mn)) is 1.8-3.8, and a co-crosslinking agent of 10-50 pts.wt.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.08.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-263094

(P2004-263094A)

(43) 公開日 平成16年9月24日 (2004.9.24)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 08 L 9/00	C 08 L 9/00	4 J 0 0 2
A 63 B 37/00	A 63 B 37/00	L
C 08 K 5/098	C 08 K 5/098	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2003-55689 (P2003-55689)	(71) 出願人	000000206
(22) 出願日	平成15年3月3日 (2003.3.3)		宇部興産株式会社
			山口県宇部市大字小串1978番地の96
		(72) 発明者	岡本 尚美
			千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
			産株式会社千葉石油化学工場内
		(72) 発明者	石口 康治
			千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
			産株式会社千葉石油化学工場内
		Fターム (参考)	4J002 AC051 EG036 EK006 FD01 FD146
			FD15 GC01 GM00 GN01

(54) 【発明の名称】 ゴム組成物

(57) 【要約】

【課題】 押出物の寸法安定性に優れ硬度が高く反発弾性の大きいゴルフボールに好適なゴム組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】 コバルト系触媒を用いて合成されたムーニー粘度50～70で且つ分子量分布（重量平均分子量（Mw）／数平均分子量（Mn））が1.8～3.8のハイスポリブタジエンを含むベースポリマー100重量部に対し、共架橋剤を10～50重量部を配合してなることを特徴とするゴルフボール用ゴム組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】

コバルト系触媒を用いて合成されたムーニー粘度50～70で且つ分子量分布（重量平均分子量（Mw）／数平均分子量（Mn））が1.8～3.8のハイスポリブタジエンを含むベースポリマー100重量部に対し、共架橋剤を10～50重量部を配合してなることを特徴とするゴルフボール用ゴム組成物

【請求項2】

該ハイスポリブタジエンの5%トルエン溶液粘度（Tc p）とムーニー粘度（ML）の比（Tc p／ML）が1.8～5.0であることを特徴とする請求項1に記載のゴルフボール用ゴム組成物。

【請求項3】

該ハイスポリブタジエンのシス1.4含有量が95%以上であることを特徴とする請求項1～2に記載のゴルフボール用ゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、押出物の寸法安定性に優れ硬度が高く反発弾性の大きいゴルフボール用ゴム組成物に関するもので、タイヤにおけるトレッド・サイドウォール等のタイヤ外部部材やカーカス・ベルト・ビード等のタイヤ内部部材および防振ゴム・ベルト・ホース・免震ゴム等の工業用品や紳士靴、婦人靴、スポーツシューズ等の履物などにも用いる事ができる。

【0002】

【従来の技術】

ポリブタジエンは、いわゆるマイクロ構造として、1,4-一位での重合で生成した結合部分（1,4-構造）と1,2-一位での重合で生成した結合部分（1,2-構造）とが分子鎖中に共存する。1,4-構造は、更にシス構造とトランス構造の二種に分けられる。一方、1,2-構造は、ビニル基を側鎖とする構造をとる。

【0003】

重合触媒や重合条件によって、上記のマイクロ構造が異なったポリブタジエンが製造されることが知られており、それらの特性によって種々の用途に使用されている。

【0004】

特に、分子量分布が比較的狭く、分子のリニアリティ（線状性）の高いハイスポリブタジエンは、耐磨耗性、耐発熱性、反発弾性の優れた特性を有する。分子量分布が同程度であるハイスポリブタジエンのリニアリティの指標としては、Tc p／ML₁₊₄ が用いられる。Tc pは、濃厚溶液中での分子の絡合いの程度を示し、Tc p／ML₁₊₄ が大きい程、分岐度は小さく線状性は大きい。

【0005】

ゴルフボールは糸巻きとソリッドに分類され、糸巻きボ

ールのソリッドセンターやソリッドボールでは従来ポリブタジエン等の基材ゴムに不飽和カルボン酸金属塩などの不飽和結合を有するモノマーを共架橋剤として配合し、過酸化物および金属酸化物を配合したものが用いられている。

ゴルフボールの重要な特性として加工性や硬度・反発弾性などが挙げられ、主に基材ゴムとして使用されているポリブタジエンゴムについても種々の提案がされている。

【0006】

例えば、特開昭63-275356号公報（特許文献1）や特開平2-177973号公報（特許文献2）には高ムーニー粘度で分子量分布の広いNi系触媒等で合成されたポリブタジエンゴムが開示されているが、分子量分布が広いとロール作業性は良いものの押出物の寸法安定性が悪く、反発弾性が小さくなる問題がある。

【0007】

また、ゴルフボール用のゴム基材として、シス含量が97%以上のポリブタジエンゴムを錳化合物で変性したものをを用いることが、特開平7-268132号公報（特許文献3）に開示されている。

しかしながら、従来のハイスポリブタジエンに較べて、架橋密度において変わらない、さらに耐久性の改良が望まれるところがあった。

【0008】

本発明者らによる特開平2001-40040号公報（特許文献4）には、1,2-含量を適度に含有するポリブタジエンが飛行距離が大きいゴルフボールとして開示されている。しかし、貯蔵の際、荷崩れを起こしやすい場合があった。

【0009】

【特許文献1】

特開昭63-275356号公報

【特許文献2】

特開平2-177973号公報

【特許文献3】

特開平7-268132号公報

【特許文献4】

特開平2001-40040号公報

【0010】

40 【発明が解決しようとする課題】

押出物の寸法安定性に優れ硬度が高く反発弾性の大きいゴルフボールに好適なゴム組成物を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明は、コバルト系触媒を用いて合成されたムーニー粘度50～70で且つ分子量分布（重量平均分子量（Mw）／数平均分子量（Mn））が1.8～3.8のハイスポリブタジエンを含むベースポリマー100重量部に対し、共架橋剤を10～50重量部を配合してなるこ

とを特徴とするゴルフボール用ゴム組成物に関する。

【0012】

また、該ハイスポリブタジエンの5%トルエン溶液粘度(Tcp)とムーニー粘度(ML)の比(Tcp/ML)が1.8~5.0であることが好ましい。

【0013】

該ハイスポリブタジエンのシス1,4含有量が95%以上であることが好ましい。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明のポリブタジエンは、下記の特性を有する。

ムーニー粘度は、50~70、好ましくは55~65である。ムーニー粘度が50以下であると反発弾性が低下し、70以上であるとロール作業性が悪くなるので、好ましくない。

【0015】

分子量分布(重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn))は、1.8~3.8、好ましくは、2.0~3.5である、より好ましくは2.5~3.3である。分子量分布が1.8以下であるとロール作業性が悪くなり、3.8以上であると反発弾性が低下するので好ましくない。

【0016】

5%トルエン溶液粘度(Tcp)とムーニー粘度(ML)の比(Tcp/ML)が1.8~5.0で好ましくは、2.0~4.5である、より好ましくは2.6~4.0である。

Tcp/ML比が1.8以下であると反発弾性が低下し、5.0以上であると素ゴムのコールドフロー性が大きくなるので、好ましくない。

【0017】

シス1,4含有量が95%以上であることが好ましく、97%以上が特に好ましい。シス1,4含有量が95%以下であると反発弾性が低下するので好ましくない。

【0018】

トルエン溶液粘度(Tcp)は、100~300が好ましく、150~250が特に好ましい。

【0019】

上記のポリブタジエンは、コバルト系触媒により製造することができる。コバルト系触媒組成物としては、

(A)コバルト化合物、(B)ハロゲン含有有機アルミニウム化合物、及び(C)水からなる触媒系をあげることができる。

【0020】

コバルト化合物としては、コバルトの塩や錯体が好ましく用いられる。特に好ましいものは、塩化コバルト、臭化コバルト、硝酸コバルト、オクチル酸(エチルヘキサン酸)コバルト、ナフテン酸コバルト、酢酸コバルト、マロン酸コバルト等のコバルト塩や、コバルトのビスアセチルアセトネートやトリスアセチルアセトネート、ア

セト酢酸エチルエステルコバルト、コバルト塩のピリジン錯体やピコリン錯体等の有機塩基錯体、もしくはエチルアルコール錯体などが挙げられる。

【0021】

ハロゲン含有有機アルミニウムとしては、トリアルキルアルミニウムやジアルキルアルミニウムクロライド、ジアルキルアルミニウムブロマイド、アルキルアルミニウムセスキクロライド、アルキルアルミニウムセスキブロマイド、アルキルアルミニウムジクロライド等をあげることができる。

【0022】

具体的な化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウムを挙げることができる。

【0023】

さらに、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライドなどのジアルキルアルミニウムクロライド、セスキエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどのような有機アルミニウムハロゲン化合物、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、セスキエチルアルミニウムハイドライドのような水素化有機アルミニウム化合物も含まれる。これらの有機アルミニウム化合物は、二種類以上併用することができる。

【0024】

(A)成分と(B)成分とのモル比(B)/(A)は、好ましくは0.1~5000、より好ましくは1~2000である。

【0025】

(B)成分と(C)成分とのモル比(B)/(C)は、好ましくは0.7~5であり、特に好ましくは0.8~4であり、さらに特に好ましくは1~3である。

【0026】

ブタジエンモノマー以外にイソブレン、1,3-ペンタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、2-メチルペンタジエン、4-メチルペンタジエン、2,4-ヘキサジエンなどの共役ジエン、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ブテン-2、イソブテン、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1等の非環状モノオレフィン、シクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネン等の環状モノオレフィン、及び/又はスチレンや α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、1,5-ヘキサジエン等の非共役ジオレフィン等を少量含んでもよい。

【0027】

重合方法は、特に制限はなく、1,3-ブタジエンなど

の共役ジエン化合物モノマーそのものを重合溶媒とする塊状重合（バルク重合）、又は溶液重合などを適用できる。溶液重合での溶媒としては、トルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素、*n*-ヘキサン、ブタン、ヘプタン、ペンタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素、上記のオレフィン化合物やシス-2-ブテン、トランス-2-ブテン等のオレフィン系炭化水素、ミネラルスピリット、ソルベントナフサ、ケロシン等の炭化水素系溶媒、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素系溶媒等が挙げられる。

【0028】

中でも、トルエン、シクロヘキサン、あるいは、シス-2-ブテンとトランス-2-ブテンとの混合物などが好適に用いられる。

【0029】

重合温度は-30～150℃の範囲が好ましく、30～100℃の範囲が特に好ましい。重合時間は1分～12時間の範囲が好ましく、5分～5時間が特に好ましい。

【0030】

所定時間重合を行った後、重合槽内部を必要に応じて放圧し、洗浄、乾燥工程等の後処理を行う。

【0031】

ゴム組成物に配合される共架橋剤は、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸の1価または2価の金属塩であることが好ましく、その具体例としては、たとえばジアクリル酸亜鉛、塩基性メタクリル酸亜鉛、ジメタクリル酸亜鉛などが挙げられる。これらの α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩は、そのまま基材ゴムなどと混合する通常の方法以外に、あらかじめ酸化亜鉛などの金属酸化物を練り混んだゴム組成物中にアクリル酸、メタクリル酸などの α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸を添加し練り混んでゴム組成物中で α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸と金属酸化物とを反応させて、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩としたものであってもよい。

【0032】

上記共架橋剤の配合量は、基材ゴム100重量部に対して10～50重量部であることが好ましい。共架橋剤の配合量が上記範囲より少ない場合は、架橋が十分に進行せず、その結果、反撥性能が低下して、飛距離が小さくなり、耐久性も悪くなる。また、共架橋剤の配合量が上記範囲より多くなると、コンプレッションが大きくなりすぎるため打球感が悪くなる。

【0033】

本発明において、ゴム質部分を構成することになるゴム組成物には、上記の共架橋剤以外にも、パーオキサイド類が必須成分として配合されることが好ましい。

【0034】

このパーオキサイド類は、ゴムおよび共架橋剤の架橋、

グラフト、重合などの開始剤として作用する。このパーオキサイド類の好適な具体例としては、たとえばジクミルパーオキサイド、1,1-ビス(1-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサンなどが挙げられる。

【0035】

このパーオキサイド類の配合量は、基材ゴム100重量部に対して0.2～5重量部が好ましい。パーオキサイド類の配合量が上記範囲より少ない場合は、架橋などを十分に進行させることができず、その結果、反撥性能が低下して、飛距離が小さくなり、耐久性も悪くなる。また、パーオキサイド類の配合量が上記範囲より多くなると、オーバーキュア（過架橋）となって脆くなるため、耐久性が悪くなる。

【0036】

上記ゴム組成物には、共架橋剤がジアクリル酸亜鉛やジメタクリル酸亜鉛の場合に架橋助剤としても作用する酸化亜鉛を配合してもよいし、さらに必要に応じて、硫酸バリウムなどの充填剤、酸化防止剤、ステアリン酸亜鉛などの添加剤などを配合しても良い。

【0037】

【実施例】

以下に本発明に基づく実施例について具体的に記載する。

【0038】

マイクロ構造は赤外吸収スペクトル分析によって行った。シス740 cm^{-1} 、トランス967 cm^{-1} 、ビニル910 cm^{-1} の吸収強度比からマイクロ構造を算出した。

【0039】

分子量(Mw, Mn)は、GPC法：HLC-8220（東ソー社製）で測定し、標準ポリスチレン換算により算出した。

【0040】

トルエン溶液粘度(Tcp)は、ポリマー2.28gをトルエン50mlに溶解した後、標準液として粘度計校正用標準液(JIS Z8809)を用い、キャノンフエンスケ粘度計No. 400を使用して、25℃で測定した。

【0041】

素ゴム、配合物のムーニー粘度(ML₁₊₄, 100℃)は、JIS 6300に準拠して測定した。

【0042】

ダイスウェルは、MPT（モンサント社製加工性試験機）により、温度80℃、ダイ(D=1.5mm, L/D=1)、50/secの条件で押出し、その押出し物の断面積から算出した。

【0043】

硬度は、JIS-K6253に規定されている測定法に従って、デュロメーター式(タイプD)で測定した。

【0044】

引張強度は、JIS-K6251に規定されている測定法に従って、3号ダンベルで引張速度500mm/minで測定した。

【0045】

反発弾性は、JIS-K6251に規定されている測定法に従って、トリプソ式で測定した。

*【0046】

(実施例1～4、比較例1～3)

表1に示すポリブタジエンを用いて、ゴム組成物を製造した。表2に条件及び結果を示した。

【0047】

【表1】

品名	試作品 A(*1)	試作品 B(*2)	BR 360L	BR 150	BR18	BR11
製造 メーカー	宇部興産	宇部興産	宇部興産	宇部興産	JSR	JSR
触媒系	Co	Co	Co	Co	Ni	Ni
ムーニー 粘度	60	60	52	43	60	44
シス1.4 含有量(%)	98	98	98	97	96	96
Mw(10 ⁴)	62	63	57	54	73	62
Mn(10 ⁴)	26	22	24	20	17	14
Mw/Mn	2.4	2.9	2.4	2.7	4.3	4.4
5%トルエン 溶液粘度	170	200	130	75	600	270
Tcp/ML	2.8	3.3	2.5	1.8	10.0	6.1

(*1)試作品A 重合方法はBR360Lとおなじ。より高重合度のBR

(*2)試作品B 重合方法は試作品Aとおなじ。分子量分布がやや広いBR

【0048】

【表2】

	実施例				比較例		
	1	2	3	4	1	2	3
試作品A	100			50			
試作品B		100					
BR360L			100				
BR150					100		
BR18						100	
BR11				50			100
配合物ML	63	60	54	53	43	62	46
ダイスウェル	1.6	1.7	1.8	1.9	2.1	2.3	2.5
硬度(JIS-D)	49	49	48	47	46	45	44
引張強度(Mpa)	13.5	13.6	13.3	13.5	13.4	13.5	13.5
反発弾性(%)	68	68	67	67	65	66	66

*その他配合剤

アクリル酸亜鉛	30	川口化学社製 アクターZA
ZnO	20	酸化亜鉛
DCP	1	ジクミルペルオキシド

155℃×15minプレス加硫

【0049】

【発明の効果】

本発明におけるゴム組成物は、特定のハイスポリブタ

30 ジエン及び共架橋剤で構成されており、押出物の寸法安定性に優れ硬度が高く反発弾性の大きいゴルフボールに好適なゴム組成物が提供される。